

RECHERCHES
SUR LE
MODE DE FORMATION
DU
VIOLET DE MÉTHYLE

THÈSE

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Bâle
pour l'obtention du grade de docteur

PAR

JULES BRANDT

DE MULHOUSE

MULHOUSE
IMPRIMERIE VEUVE BADER ET C^{ie}

1890

RECHERCHES SUR LE MODE DE FORMATION

DU

VIOLET DE MÉTHYLE

RECHERCHES
SUR LE
MODE DE FORMATION
DU
VIOLET DE MÉTHYLE

THÈSE

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Bâle
pour l'obtention du grade de docteur

PAR

JULES BRANDT

DE MULHOUSE

MULHOUSE
IMPRIMERIE VEUVE BADER ET C^{ie}

1890

Digitized by the Internet Archive
in 2026

A mes chers Parents

Témoignage d'affection

Jules Brandt.

Ce travail fut exécuté pendant le courant de l'année 1889-1890 au laboratoire de l'Ecole municipale de chimie à Mulhouse (Alsace).

Qu'il me soit permis, à cet endroit, d'adresser mes meilleurs remerciements à M. NELTING pour les bons conseils qu'il m'a prodigués pendant la durée de ce travail.

Le violet de méthyle fut découvert en 1861, par Charles Lauth, en traitant la diméthylaniline par des agents oxydants.¹

Mais, cette découverte, Lauth ne put dès l'abord la rendre industrielle à cause du prix fort élevé de la diméthylaniline. Cette base ne pouvait s'obtenir alors que par l'action des iodures alcooliques sur l'aniline. Or, le prix, à l'époque fort élevé de l'iode, rendait irréalisable l'emploi industriel de l'iodure de méthyle et d'éthyle.

Le même obstacle, quoique à un degré moindre, s'opposa d'abord à la préparation industrielle des violets découverts par Hofmann, en 1863, en substituant dans la rosaniline les atomes d'hydrogène par des groupes méthyle ou éthyle, réaction nécessitant aussi l'emploi des iodures alcooliques.²

La première idée de cette réaction était due à E. Kopp, mais il ne donnait pas de détails sur le mode d'opération.³

Hofmann considérait son violet comme un iodhydrate de triéthylrosaniline, donc une combinaison dans laquelle trois atomes d'hydrogène de la rosaniline étaient remplacés par trois groupes éthyle C_2H_5 . C'est ce dernier qui était le violet le plus bleu. Si on prenait moins d'iodure d'éthyle,

¹ *Moniteur scientifique*, 1861, p. 336. — *Dingl. Journ.*, 159, 451.

² London, *Journal of arts*, 1864, 136. — *Dingl. Journ.*, 172, 306.

³ Comptes-rendus, 42, 363.

on obtenait les dérivés mono et bisubstitués qui donnaient des teintes plus rouges.

Comme nous l'avons déjà dit, ces violets étaient fort chers, aussi nombre de chimistes s'appliquèrent-ils à trouver un procédé de préparation de violet ne nécessitant pas l'emploi de l'iode.

Ce fut de nouveau Ch. Lauth qui, en 1867, arriva à résoudre la question d'une façon satisfaisante, grâce à l'application à la production de violet, d'un procédé de préparation d'amines mixtes secondaires et tertiaires n'entraînant pas l'emploi de l'iode.

Ce procédé, basé sur une réaction scientifique découverte par M. Berthelot¹, fut imaginé par M. Bardy, chimiste dans la maison Poirrier et Chappat, à Paris. Il consistait à chauffer sous pression du chlorhydrate d'aniline avec de l'alcool méthylique ou éthylique. De cette façon, on put obtenir à un prix peu élevé les amines secondaires et tertiaires qui, oxydées d'après le procédé Lauth, donnaient les matières colorantes violettes désirées.

Comme oxydant, Lauth² employa d'abord le chlorate de potassium et l'iode ou le perchlorure d'étain, mais dès la fin de l'année 1867, il trouva le mode d'oxydation encore usité aujourd'hui, c'est-à-dire le nitrate ou le chlorure cuivrique.

La fuchsine étant préparée industriellement par oxydation d'un mélange d'aniline et de toluidine, on croyait que, pour obtenir du violet, il fallait se baser sur le même principe et employer un mélange de diméthylaniline et de diméthyltoluidine. Or, c'est la diméthylaniline pure qui donne les meilleurs résultats et ce fait, tenu secret par la maison

¹ Berthelot avait obtenu de la triméthylamine avec le chlorure d'ammonium et l'alcool méthylique.

² *Bull. de la Soc. chim.*, 6, p. 502.

Poirrier, lui permit d'exploiter seule ses brevets avec succès. MM. Monnet¹, Reverdin et Noëlting étudièrent l'action des oxydants sur les toluidines substituées. Ils trouvèrent que seule la diméthylorthotoluidine donnait un colorant, tandis que ni le dérivé méta ni le dérivé para n'en donnaient. Ces réactions expliquent donc aisément pourquoi un mélange de diméthylaniline avec ces bases ne donnait pas de bons résultats à l'oxydation.

Industriellement on pratiquait l'oxydation de la diméthylaniline de la façon suivante :

10 parties de diméthylaniline étaient mélangées avec 100 parties de sable fin, 3 parties de nitrate de cuivre, 2 parties de sel marin dissous dans l'eau et 1 partie d'acide acétique. Avec cette masse on moulait des pains que l'on soumettait à une chaleur de 40° centigrades dans des étuves. Après vingt-quatre heures la masse avait pris un beau reflet bronzé. Alors on pulvérisait, suspendait dans l'eau et traitait par une solution titrée de sulfure de sodium. Ensuite on lavait à l'eau froide pour enlever le sel marin et l'excès de sulfure de sodium. Le résidu était alors épuisé à l'eau bouillante acidulée. Le violet se dissolvait, le sulfure de cuivre et le sable restaient insolubles. Le violet était précipité de sa solution par le sel marin.

Le colorant se présentait sous forme d'une masse amorphe bronzée et était mis dans le commerce sous le nom de violet de Paris.

Voilà le procédé tel qu'il était employé dans la maison Poirrier.

Depuis on y a proposé diverses modifications de détail, mais n'en altérant en rien le principe même.

La fabrique Binschedler et Busch, à Bâle, aujourd'hui

¹ *Dictionnaire de Wurtz*, supplément, tome I, page 158.

« Gesellschaft für chemische Industrie », a remplacé le chlorure de cuivre par un mélange de sulfate de cuivre et de sel marin. De même le sable a été remplacé par un grand excès de sel marin.

Un certain temps on a aussi additionné le mélange oxydant d'un peu de chlorate de potassium, mais cette innovation fut bientôt abandonnée et remplacée par une autre qui donna de très bons résultats, c'est-à-dire remplacement de l'acide acétique par le phénol. Jusqu'à présent on n'a pas pu démontrer quel était le rôle du phénol dans cette réaction. Mais toujours est-il que, par une addition de ce corps à la masse, le rendement est très sensiblement augmenté.¹

Ce procédé donne de bons résultats et malgré les efforts de nombre de chimistes et de fabriques de matières colorantes, on n'a pas pu arriver à en trouver un plus pratique.

Cependant nous mentionnerons ici encore un certain nombre de procédés sans intérêt industriel, mais présentant un intérêt théorique.

Ainsi Lauth² veut préparer du violet en chauffant un mélange de 10 parties de diméthylaniline, 3 parties d'acide chlorhydrique et 200 parties de sable à 100-200°. On extrait ensuite à l'eau et précipite le colorant par le sel marin.

Les « Farbwerke », autrefois Meister, Lucius et Brüning, à Höchst, firent breveter l'emploi du chloranile comme oxydant.³

Une idée assez originale est due à Dupuy.⁴ Ce chimiste proposait de produire le violet directement sur tissu. Il plaquait le tissu en chlorate de diméthylaniline neutre et laissait

¹ Pour une description détaillée du procédé employé actuellement voir *Dingl. Journ.*, 1887, 264, 37 et suiv. Dr O. MÜHLHAUSER, *Fabrication des Methylviolets*.

² *Bulletin de la Société chimique*, 7, 363.

³ *D. P.* N° 8251, 24 juin 1879.

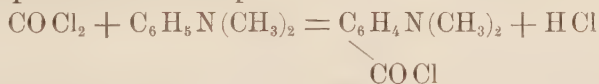
⁴ *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1875, 373.

oxyder à l'air. Au bout de 8-10 jours l'oxydation était terminée. Par addition de 0,25 à 0,5 % de ferricyanure de potassium, l'oxydation s'opérait déjà en 3 jours.

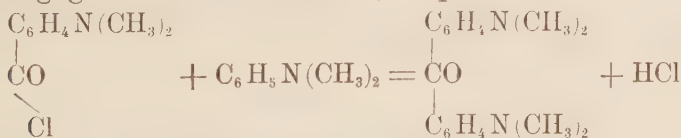
Les bases monoalkylées donnent aussi du violet, mais un violet beaucoup plus rouge que les amines tertiaires. Les homologues de la diméthylaniline donnent également des produits plus rouges.¹

Le procédé d'oxydation directe des amines tertiaires pour obtenir des colorants violets dérivés du triphénylméthane était le seul usité jusqu'à ce que la « Badische Anilin- und Soda-Fabrik fit breveter, en 1883, la préparation de matières colorantes violettes au moyen des dérivés substitués de la benzophénone.² La réaction, analogue à celle de la synthèse de l'aurine et de la benzaurine par condensation de phénols avec la dioxybenzophénone en présence de chlorure de phosphore³, est la suivante :

Si on fait réagir l'oxychlorure de carbone COCl_2 sur la diméthylaniline, il se forme d'abord le chlorure de l'acide diméthylparamidobenzoïque.



Ce chlorure, réagissant alors sur une nouvelle molécule de diméthylaniline, donne la tétraméthyldiamidobenzophénone avec dégagement d'acide chlorhydrique.



Cette réaction fut découverte par Michler.⁴

¹ NOELTING et REVERDIN, *Bulletin de la Société chimique*, 30, 148.

² *D. P.* N° 26016, 21 août 1883; *D. P.* N° 27789, 18 décembre 1883 et *D. P.* N° 29943, 10 juillet 1884.

³ *Berl. Berichte*, 1878, 11, 1350.

⁴ *Berl. Berichte*, 1876, 9, 716.

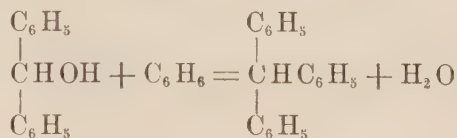
Si maintenant on fait réagir sur cette tétraméthyl-diamido-benzophénone ou kétone, comme on l'appelle dans l'industrie, le trichlorure ou l'oxychlorure de phosphore, l'oxygène est remplacé par deux atomes de chlore et le chlorure formé se combine avec une molécule de diméthylaniline en donnant directement une magnifique matière colorante violette, mise en vente sous le nom de violet cristallisé, qui n'est autre chose que le chlorure de l'hexaméthyltriamidotriphénylméthanecarbinol.

Pour la préparation du violet cristallisé il n'est pas nécessaire d'isoler les produits intermédiaires. Dans l'industrie, la réaction s'effectue en une fois. La kétone formée s'unit directement avec un excès de diméthylaniline en présence d'oxychlorure de carbone.

On peut naturellement varier la nuance des violets en condensant la kétone avec d'autres bases. Il faut alors l'isoler d'abord et faire réagir les bases en présence d'oxychlorure de phosphore. Ainsi les anilines benzylées donnent des violets très bleus, la phényl- α -naphtylamine donne un beau bleu, connu sous le nom de bleu Victoria.

Un autre procédé, se basant également sur l'emploi de la kétone, est dû à M. Kern.¹

Déjà Hemilian² avait observé que par condensation de la benzine avec le benzhydrol on obtenait du triphénylméthane, d'après la réaction suivante :



C'est cette réaction qui fut utilisée par Kern, en rem-

¹ D. P. N° 27032, du 23 octobre 1883.

² Berl. Berichte, 1874, 7, 1203.

plaçant la benzine par les dérivés méthylés et éthylés de l'aniline et de la toluidine et le benzhydrol par le tétraméthyldiamidobenzhydrol.

Ce dernier corps s'obtient très facilement par réduction de la cétone au moyen de la poudre de zinc en solution de soude caustique alcoolique.

La condensation des amines secondaires et tertiaires avec ce benzhydrol substitué s'effectue si facilement, qu'il n'est même pas nécessaire d'ajouter un déshydratant et que toute la réaction a lieu au bain-marie en solution chlorhydrique.

On obtient ainsi une leukobase qui, par oxydation au moyen du bioxyde de plomb, se transforme en matière colorante.

Le succès des procédés à l'oxychlorure de carbone amena diverses fabriques à chercher à remplacer ce produit par d'autres.

Ainsi la fabrique d'aniline de Berlin prit deux brevets¹ pour l'emploi de dérivés chlorés de l'éther méthylique de l'acide formique.

La découverte de ces dérivés chlorés est due à Henry.² Par chloruration du formiate de méthyle il se forme probablement deux isomères, l'un par substitution de l'hydrogène du méthyle, l'autre par substitution de l'hydrogène formylique. Les formules en sont :

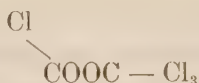


Le premier de ces deux corps réagit sur la diméthylaniline, en présence de chlorure d'aluminium, en donnant un peu de violet.

¹ *D. P.* N° 28318 et 29960, 14 février 1884.

² *Berl. Berichte*, 1873, 6, 742.

Par une chloruration plus prolongée on obtient probablement du formiate de méthyle perchloré, de formule :



Ce corps réagit alors sur la diméthylaniline en donnant un bon rendement en violet.

D'après un brevet accordé à la Fabrique de produits chimiques de Mannheim¹ on doit pouvoir obtenir du violet en condensant la diméthylaniline avec l'acide formique absolu, ses sels ou éthers en présence de chlorure d'aluminium, et en oxydant la leukobase ainsi obtenue. La réaction est la suivante :



leukobase du violet cristallisé.

O. Fischer ayant démontré dans ses travaux sur le violet, travaux sur lesquels nous reviendrons encore, que le procédé d'oxydation de la diméthylaniline était irrationnel, le carbone fondamental étant fourni par la diméthylaniline même, qui était ainsi en partie détruite, la fabrique Bayer, à Elberfeld, fit breveter un procédé² dans lequel les éléments du carbone fondamental sont ajoutés à l'oxydant. Le corps employé est le perchlorméthylmercaptopant de formule $\text{Cl} - \text{CCl}_2 - \text{SCl}$. Ce corps fournit directement du violet cristallisé en réagissant sur la diméthylaniline.

Mentionnons maintenant encore quelques procédés remarquables au point de vue théorique, mais dont l'application pratique rencontre des difficultés.

¹ D. P. N° 29964, du 13 juin 1884.

² D. P. N° 32829, du 4 mars 1885.

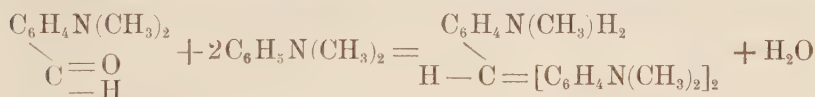
Le plus ingénieux de ces procédés est celui de Kern, au moyen de la thiokétone.¹

Il consiste à remplacer dans la préparation de la kêtone, l'oxychlorure de carbone par le sulfochlorure de carbone. La thiokétone ainsi obtenue se condense on ne peut plus facilement avec les amines tertiaires en donnant des colorants violets, mais par malheur la thiokétone est encore assez difficilement accessible.

La leukobase du violet s'obtient encore :

D'après Fischer et Körner² en chauffant l'éther éthylique de l'acide orthoformique de la formule $\text{C} \begin{array}{l} \text{--- H} \\ \text{= (OC}_2\text{H}_5)_3 \end{array}$ avec de la diméthylaniline au bain-marie en ajoutant peu à peu du chlorure de zinc.

D'après Bœsnegg³ en chauffant la diméthylparamidobenzaldéhyde avec de la diméthylaniline et du chlorure de zinc à 100°.



La réaction marche mieux si on dissout la diméthylparamidobenzaldéhyde dans la diméthylaniline et fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux sec.

Salzmann et Krüger⁴ firent breveter un procédé d'obtention de colorants violets et verts par l'action de la chloropierine sur un mélange de diméthylaniline et de benzaldéhyde. Le brevet ne donne pas d'éclaircissements sur les réactions sur lesquelles se base le procédé.

Voici donc en quelques lignes le résumé de ce qui a été publié sur le violet de méthyle. Nous avons vu que ce colo-

¹ D. P. N° 37730, du 18 mars 1886.

² Berl. Berichte, 1884, 17, 98.

³ Berl. Berichte, 1886, 19, 365.

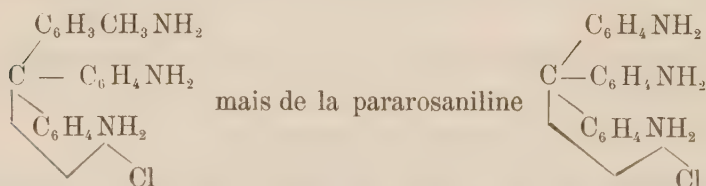
⁴ D. P. N° 12096, du 17 mars 1880.

rant est un produit d'alkylation de la rosaniline et fait donc partie des colorants de la famille du triphénylméthane.

Ceci ressort clairement non seulement des travaux déjà anciens de Hofmann sur l'alkylation des rosanilines, mais aussi des modes de formation plus récemment découverts au moyen de la cétone et du benzhydrol correspondant, et des procédés dans lesquels le noyau fondamental du triphénylméthane est fourni par une substance comme l'acide formique, la formaldéhyde ou le perchloforméthylmercaptant.

Il reste donc le violet obtenu directement par oxydation de la diméthylaniline.

D'abord Hofmann¹ considérait ce violet comme identique avec le colorant obtenu par alkylation de la rosaniline, mais depuis que l'on a démontré que la rosaniline contenait un groupe toluyle, on a été forcé d'admettre que le violet de méthyle ainsi que les violets obtenus par les procédés de synthèse récents étaient dérivés, non pas de la rosaniline de formule



Maintenant comment la diméthylaniline peut-elle, par oxydation, se transformer en un dérivé polyméthylé de la pararosaniline ?

Dès l'abord, la question paraît difficile à résoudre et aussi jusqu'à présent elle n'est pas encore élucidée d'une manière satisfaisante.

Déjà l'impossibilité de faire cristalliser le violet de méthyle semblait prouver que l'on n'avait pas à faire à un

¹ *Ann. Chem.*, 1864, 132, 295. — *Berl. Berichte*, 1869, 2, 440. — *Ibid.*, 1873, 6, 352.

produit homogène, surtout comme le dérivé hexaméthylé obtenu au moyen de la cétone, cristallise avec la plus grande facilité.

MM. Fischer et Körner¹, dans des travaux déjà cités, entreprirent l'étude du violet de méthyle. Ils arrivèrent à démontrer avec certitude la présence de penta- et d'hexaméthylrosaniline dans ce colorant, et à séparer ces deux corps par acétylation du produit avec un excès d'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium anhydre. Ils obtinrent ainsi les deux produits à l'état de grande pureté et purent les étudier à fond séparément. Le point de fusion de l'hexaméthylpararosaniline fut trouvé être à 190°, celui de la leukobase obtenue par réduction à 173°. La leukobase du dérivé pentaméthylé fond à 115-116°.

Ce dernier dérivé forme, d'après Wichelhaus, 70 % du mélange.² La base est incristallisable et fond à 130°.

La présence de dérivé tétraméthylé dans le violet n'est pas prouvée avec certitude.

Se basant sur ces travaux, E. et O. Fischer émirent l'hypothèse³ que lors de l'oxydation de la diméthylaniline un groupe méthyle est oxydé en formaldéhyde ou en acide formique, laquelle combinaison opère alors la formation du noyau triphénylméthanique en se condensant avec la diméthylaniline en excès et la monométhylaniline formée par élimination d'un groupe méthyle du dérivé diméthylé. Ce dernier fait expliquerait la formation de dérivé penta- et même tétraméthylé.

Comme en général la réaction de la formation de violet par oxydation de la diméthylaniline n'est pas bien nette, il est difficile de porter un jugement dans cette question.

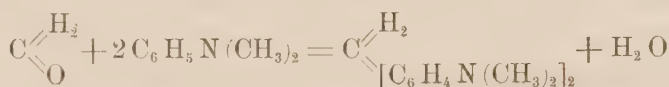
¹ *Berl. Berichte*, 1883, 16, 2904. — *Ibid.*, 1884, 17, 100.

² *Berl. Berichte*, 1883, 16, 2006. — *Ibid.*, 1885, 18, 1270. — *Ibid.*, 1886, 19, 107.

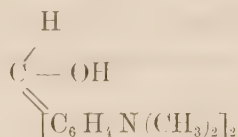
³ *Ann. Chem.*, 194, 274. — *Berl. Berichte*, 1883, 16, 2909.

Les seules preuves à l'appui de la théorie de MM. Fischer sont la formation de violet par condensation de la diméthylaniline avec l'éther triéthylique de l'acide orthoformique ou l'acide formique anhydre, et les expériences inédites de M. Zimmermann, de Bâle. Ce chimiste opère de la façon suivante :

En condensant deux molécules de diméthylaniline avec une molécule de formaldéhyde, il obtient, avec élimination d'eau, du tétraméthyldiamidodiphénylméthane



Par oxydation ce corps additionne un atome d'oxygène en se transformant en tétraméthyldiamidobenzhydrol de la formule :



Ce corps se condense alors, ainsi que l'a démontré Kern, avec un excès de diméthylaniline en donnant l'hexaméthyl-paraleukaniline qui, par oxydation, se transforme en la base du violet cristallisé.

Il est donc fort possible que, lors de l'oxydation de la diméthylaniline, la réaction se passe d'une manière analogue.

Tel étant l'état de la question, il nous a paru intéressant d'étudier plus en détail l'action des oxydants sur les bases tertiaires et par là prouver la vérité ou la fausseté de l'hypothèse de MM. Fischer.

Dans nos recherches nous nous sommes basés sur le raisonnement suivant :

Il n'y a que les groupes méthyle qui, par oxydation, se

transforment en formaldéhyde ou en acide formique; donc si l'hypothèse de MM. Fischer est juste, il faut que les amines ne contenant pas de groupe méthyle, ne donnent pas de violet à l'oxydation au moyen du chlorure cuivrique, tandis que toutes les amines secondaires et tertiaires contenant même un seul groupe méthyle susceptible de fournir le carbone fondamental du triphénylméthane, doivent en donner.

On savait d'ailleurs déjà que la diéthylaniline pure ne donnait pas de violet à l'oxydation.

Le but de ce travail est donc le suivant : Préparer un certain nombre d'amines secondaires et tertiaires, contenant des groupes méthyle et d'autres n'en contenant pas, et d'étudier sur ces bases l'action oxydante du chlorure cuivrique.

Un certain nombre de ces bases était connu, tandis que d'autres se trouvaient dans le commerce sans être étudiées scientifiquement, et plusieurs enfin n'étaient pas décrites du tout.

La meilleure disposition nous semble être la suivante : Donner d'abord un tableau des amines qui furent étudiées, puis, en quelques mots, les opérations d'oxydation des bases en violet, opérations d'ailleurs identiques pour toutes ces bases, puis étudier séparément chaque amine et indiquer le résultat obtenu à l'oxydation.

AMINES ÉTUDIÉES

1° Bases méthylées

La monométhylaniline.

La diméthylaniline.

La méthyléthylaniline.

La méthylpropylnormalaniline.

La méthylisopropylianiline.

La méthylisobutylaniline.
La méthylbutyltertiaireaniline.
La méthylisoamylaniline.
La méthylbenzylaniline.
La méthylallylaniline.

2° Bases non méthylées

La monoéthylaniline.
La diéthylaniline.
La monopropylnormalaniline.
La dipropylnormalaniline.
La monoisopropylaniline.
La diisopropylaniline.
L'éthylisopropylaniline.
La monoisobutylaniline.
La diisobutylaniline.
L'éthylisobutylaniline.
La monobutyltertiaireaniline.
L'éthylbutyltertiaireaniline.
L'éthylisoamylaniline.
La monobenzylaniline.
La dibenzylaniline.
L'éthylbenzylaniline.
La monoallylaniline.

Procédé d'oxydation en violet

Pour oxyder les amines en violet on employa le procédé d'oxydation industriel tel qu'il est décrit par le Dr Mühlhäuser.¹

5 grammes de sel marin furent finement pulvérisés et mélangés avec 0^{gr},25 de sulfate de cuivre également bien

¹ *Dingl. Pol. Journ.*, 1887, 264, p. 37 et suiv.

pulvérisés dans un petit vase à précipiter. Après avoir bien remué on ajouta 0^{gr},2 de phénol délayé avec quelques gouttes d'eau. Dans cette masse on versa, en remuant bien, pour mélanger intimement, 0^{gr},5 de la base à oxyder. Puis on porta le tout dans une étuve et laissa oxyder à une température de 60° centigrades en remuant de temps en temps avec un petit agitateur.

Au bout de trois ou quatre heures la réaction était terminée. Maintenant, au lieu de décomposer la combinaison cuivrique du violet par l'hydrogène sulfuré, dissoudre dans l'acide chlorhydrique et précipiter le violet par le sel marin, opérations difficiles à bien exécuter, vu la petite quantité de matière employée, on se contenta de sortir la masse du vase à précipiter, de la pulvériser et de la dissoudre dans 100 centimètres cubes d'alcool; 1 centimètre cube de cette solution fut employé pour teindre une échevette de soie.

Préparation et essais d'oxydation des bases

1° Bases méthylées

La plupart de ces bases étaient dans le commerce ou furent mises obligeamment à notre disposition par M. Nœlting, de sorte que, pour plusieurs d'entre elles, nous n'avons qu'à mentionner les essais d'oxydation.

La monométhylaniline¹

$C_6H_5NHCH_3$ Point d'ébullition 190-191°

On employa, pour la soumettre à l'oxydation, une base pure, préparée au laboratoire de l'Ecole de chimie, au moyen

¹ HOFMANN, *Annales*, 74, 150. — *Berichte*, 7, 523. — Ibid. 10, 592. — NÖELTING, BYASSON, *Ber.*, 10, 795. — FISCHER, *Ber.*, 8, 1641. — STAEDEL et REINHARDT, *Ber.*, 16, 29. — POIRRIER-CHAPPAT, *Jahresber.*, 1866, 903.

de l'acétanilide sodée et de l'iodure de méthyle.¹ A l'oxydation on n'obtint que peu d'un violet plus rouge que le violet de méthyle.

La diméthylaniline²

$C_6H_5N(CH_3)_2$ Point d'ébullition 192°

Cette base se trouve à l'état d'assez grande pureté dans le commerce et donne par oxydation le violet du commerce, nommé violet de méthyle ou violet de Paris.

La méthyléthylaniline³

$C_6H_5N(C_2H_5)(CH_3)$ Point d'ébullition 201°

Ce dérivé n'était pas à notre disposition, mais d'après les expériences inédites de MM. Nœlting et Reverdin, à La Plaine, on obtient par oxydation de cette base un violet plus rouge que le violet de méthyle ordinaire.

La méthylpropylnormalaniline⁴

$C_6H_5N(CH_3)(CH_3CH_2CH_2)$ Point d'ébullition 220-222°

Un échantillon de cette base fut mis à notre disposition par M. Nœlting qui l'a étudiée et décrite. Par oxydation on obtint un colorant violet analogue au violet de méthyle.

La méthylisopropyylaniline

$C_6H_5N(CH_3)(CH_3CH_2CH)$ Point d'ébullition 215-217°

Cette base fut préparée par action de l'iodure d'isopropyle sur la monométhylaniline, en présence de soude caustique

¹ HEPP, *Berl. Berichte*, 10, 328.

² LAUTH, *Bulletin Soc. chim.*, 7, 448. — HOFMANN, *Ber.*, 5, 705. — HÜBNER, *Annales*, 224, 347.

³ HOFMANN, *Annales*, 74, 152. — CLAUS, HOWITZ, *Ber.*, 17, 1325.

⁴ NÖLTING, *Jahresber.*, 1883, 702.

(voir éthyliisopropylaniline pour les détails). Un dosage d'azote en fut exécuté. Elle donne du violet par oxydation.

Substance.....	0 ^{gr} ,3197
Volume Az.....	23 ^{cm} ³ ,5
Hauteur barom.	733 ^{mm} ,1
Température	18°,5
Théorie	Trouvé
9,395 %	9,483 %

La méthylisobutylaniline¹

$C_6H_5N(CH_3)(CH_3CH_2CH_2CH_3)$ Point d'ébullition 234-236°

Cette base donna par oxydation un colorant violet. Elle est décrite par M. Nœlting.¹ Un dosage d'azote donna les résultats suivants :

Poids de la substance.....	0 ^{gr} ,1833
Volume de l'azote.....	14 ^{cm} ³ ,8
Hauteur barométrique	744 ^{mm}
Température ...	19° centig.
Théorie	Trouvé
8,589 %	9,07 %

La méthylisoamylaniline²

$C_6H_5N(CH_3)[(CH_3)_2CH(CH_2)_2]$ Point d'ébullition 254-257°

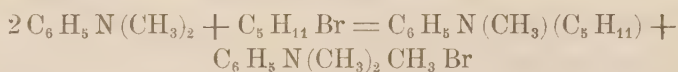
Cette base fut préparée d'après la méthode de MM. Claus et Rautenberg.²

Le principe de cette méthode est le suivant : Si on chauffe deux molécules de diméthylaniline avec une molécule de bromure d'amyloxy, un groupe méthyle de l'une des molécules de diméthylaniline est remplacé par le groupe amyloxy, et le

¹ NœLTING, *Jahresberichte*, 1883, 702.

² HOFMANN, *Annales*, 79, 15. — CLAUS et RAUTENBERG, *Ber.*, 14, 622.

groupe méthyle, mis en liberté, s'unit avec le brôme en donnant du bromure de méthyle, lequel réagit sur la seconde molécule de diméthylaniline en donnant du bromure de triméthylphénylammonium. La réaction est la suivante :



MM. Claus et Rautenberg opérèrent en tube scellé à 150-160°, mais les opérations en tube scellé étant toujours délicates et dangereuses, nous essayâmes la réaction en vase ouvert, ce qui réussit parfaitement bien. L'opération fut conduite de la façon suivante :

Deux molécules de diméthylaniline et une molécule de bromure d'isoamyle furent chauffées ensemble dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux au bain d'huile à 160° pendant plusieurs jours.

Bientôt une cristallisation abondante de la combinaison ammonium commença à se former, ainsi qu'une petite quantité de colorant violet due sans doute à une oxydation secondaire de la diméthylaniline par l'air à cette haute température.

Au bout de trois jours, la réaction étant terminée, on sépara la base surnageante des cristaux par décantation et extraction à l'éther, la sécha avec de la potasse, opération qui élimina aussi les traces de violet qui se trouvaient mélangées à la base, et la soumit à une série de distillations fractionnées qui livrèrent enfin une huile incolore, brunissant à l'air, douée d'une odeur fort désagréable et bouillant à 254-257°.

Un demi-gramme de cette base fut soumis à l'oxydation d'après le procédé indiqué plus haut ; on obtint un fort beau colorant violet.

En général cette base est fort oxydable et donne déjà du violet abandonnée à l'air.

La méthylbutyltertiaireaniline

$C_6H_5N(CH_3)(CCH_3CH_3CH_3)$ Point d'ébullition ?

Cette base fut préparée par action d'un grand excès d'iodure de méthyle sur la monobutyltertiaireaniline en présence de soude caustique à 50° environ. Malheureusement on ne put pas en préparer assez pour en déterminer le point d'ébullition, et en faire l'analyse. La réaction à l'acide nitreux démontra que l'on avait une base tertiaire. Par oxydation on obtint du violet.

La méthylbenzylaniline¹

$C_6H_5CH_2N(CH_3)C_6H_5$ Point d'ébullition 305-306°

Cette base existe dans le commerce, mais elle n'a jusqu'à présent guère été étudiée scientifiquement. Le point d'ébullition fut déterminé par M. Nœlting.¹

Le produit commercial étant fort impur, nous nous décidâmes à préparer nous-même le produit nécessaire pour nos opérations.

Il se présentait deux méthodes également abordables et elles furent employées les deux avec le même succès. La première consiste en l'action de l'iodure de méthyle sur la benzylaniline et l'autre en l'action du chlorure de benzyle sur la monométhylaniline.

Nous décrirons l'un après l'autre les deux procédés.

1° Action de l'iodure de méthyle sur la benzylaniline

30 grammes de benzylaniline furent dissous dans aussi peu d'alcool que possible. A cette solution on ajouta 23 grammes d'iodure de méthyle et la quantité correspondante à une molécule de soude caustique dissoute dans de l'eau. Puis on chauffa le tout au bain-marie, au réfrigérant

¹ NÖLTING, *Jahresberichte*, 1883, 702.

à reflux pendant une journée. La base encore mélangée à de l'alcool vint alors surnager. On décanta, sècha avec de la potasse et fractionna. On obtint ainsi une base bouillant à 304-307° qui fut soumise à l'analyse élémentaire.

Les résultats furent les suivants :

	Trouvé	Théorie
C.....	85,25 %	85,27 %
H.....	7,978 %	7,61 %
Az.....	7,212 %	7,106 %

2° Action du chlorure de benzyle sur la monométhylaniline

20 grammes de chlorure de benzyle rectifié et 17 grammes de monométhylaniline furent mélangés avec la quantité correspondante à une molécule de soude caustique dissoute dans de l'eau en excès pour empêcher qu'une solution de soude trop concentrée n'attaquât le ballon. Le tout fut alors chauffé au réfrigérant à reflux au bain de sable. La réaction terminée on décanta la base, la sécha avec de la potasse et fractionna. On obtint ainsi un produit bouillant à 304-307° qui fut soumis à l'analyse.

1° DOSAGE D'AZOTE

Hauteur barométrique	759 ^{mm}
Température	17° centig.
Volume de l'azote	137 ^{cm³}
Poids de la substance	0 ^{gr} ,212
Trouvé	Théorie
7,4 %	7,106 %

2° COMBUSTION

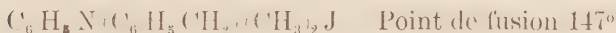
	Trouvé	Théorie
C.....	85,74 %	85,27 %
H.....	8,002 %	7,61 %

Les produits obtenus d'après ces deux procédés furent soumis à l'oxydation. On n'obtint que peu d'un violet fort

rouge et très analogue au colorant obtenu par oxydation de la monométhylaniline.

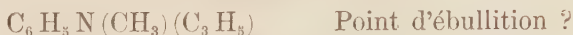
Pendant la réaction il se dégagea une forte odeur d'amandes amères, ce qui semblerait prouver que le groupe benzyle est oxydé en benzaldéhyde. On aurait donc pu s'attendre à la formation d'un colorant vert par condensation de la benzaldéhyde formée avec un excès de la base; mais cette réaction ne semble pas avoir lieu. Étant donné l'analogie du colorant obtenu avec le violet de monométhylaniline, il semble plus probable que le groupe benzyle est oxydé en benzaldéhyde qui se dégage, tandis que la monométhylaniline restante fournit seule la petite quantité de violet qui se forme.

Iodure de diméthylbenzylphénylammonium



On obtint ce corps en mélangeant molécules égales de méthylbenzylaniline et d'iodure de méthyle à froid. On laissa reposer jusqu'à ce que la masse entière se fut prise. Le produit recristallisé de l'alcool forme de beaux cristaux blancs, décomposés par l'eau chaude avec dégagement d'une odeur irritante d'iodure de benzyle. Il fond avec décomposition à 147° .

La méthylallylaniline



On obtint cette base comme la méthylbutyltertiaireaniline par action d'un excès d'iodure de méthyle sur la monoallylaniline. La méthylation s'effectue parfaitement bien à la température de $40-50^\circ$. Malheureusement on ne put en déterminer le point d'ébullition, ni en faire des analyses, comme la quantité obtenue suffisait juste pour un essai d'oxydation qui donna un résultat négatif. Il ne se forma pas de violet.

D'après les essais d'oxydation entrepris jusqu'ici nous avons vu que toutes les bases oxydées ont donné du violet¹ et que toutes ces bases contenaient au moins un groupe méthyle. Nous avons vu de même que c'étaient la monométhylaniline et la méthylbenzylaniline qui donnaient le moins de violet et que ces deux derniers colorants étaient probablement identiques entre eux.

Tournons-nous maintenant vers l'étude des bases non méthylées.

La monoéthylaniline²

$C_6H_5NH C_2H_5$ Point d'ébullition 204°

Cette base se trouve dans le commerce, mais mélangée à une certaine proportion de diéthylaniline que l'on ne peut en séparer par distillation fractionnée. Pour obtenir un produit pur on se basa sur le fait que la plupart des bases secondaires donnent des chlorhydrates bien cristallisés, tandis que les bases tertiaires n'en donnent pas. On traita donc 100 grammes de monométhylaniline du commerce par un petit excès d'acide chlorhydrique concentré et laissa reposer à froid. Bientôt la masse se prit en cristaux du chlorhydrate de monoéthylaniline. On exprima les cristaux et retraits les eaux mères plusieurs fois par l'acide chlorhydrique. On obtint en fin de compte un produit qui, décomposé par la soude décanté et séché, fournit environ 90 % de monométhylaniline pure bouillant à 204°. Cette base sert dans la suite à préparer quelques amines tertiaires.

Soumise à l'oxydation au moyen du chlorure cuivrique, elle ne donna pas trace de violet.

¹ A l'exception de la méthylallylaniline.

² HOFMANN, *Annalen*, 74, 128. — ELSBACH, *Berl. Ber.*, 15, 690.

La diéthylaniline ¹

$C_6H_5N(C_2H_5)_2$

Point d'ébullition 213°,5

Ayant une certaine quantité de cette base pure à notre disposition, nous n'eûmes qu'à faire les essais d'oxydation. Comme il était d'ailleurs déjà connu, nous n'obtinmes pas trace de violet en oxydant la diéthylaniline pure. Mais par contre nous constatâmes que la trace la plus légère de diméthylaniline ou d'une autre base méthylée suffit pour opérer la formation du violet.

Nous basant sur ce fait, nous essayâmes encore diverses réactions pour voir s'il y avait moyen de provoquer la formation de violet en additionnant à la diéthylaniline un corps susceptible de fournir l'atome de carbone fondamental du noyau triphénylméthanique.

On essaya d'abord la formanilide. Ce corps fut préparé en chauffant de l'aniline avec de l'acide formique à 20 % au bain de sable pendant quelques heures et versant le produit de la réaction dans de l'eau froide. Par recristallisation de l'alcool on l'obtint pur. Mélangée avec de la diéthylaniline et soumise à l'action oxydante du chlorure cuivrique, la formanilide donna un résultat négatif, c'est-à-dire qu'il ne se forma pas du tout de violet.

Un autre essai fut le suivant :

On mélangea parties égales de diéthylaniline et d'alcool méthylique et soumis ce mélange à l'oxydation en ayant soin de ne pas dépasser la température de 60°. De cette façon on obtint un peu de violet.

De même il se forma du violet par oxydation de diéthylaniline ou de diisopropylaniline en présence de formaldéhyde.

Par contre la diéthylaniline en présence d'acide formique aqueux n'en donna pas même traces.

¹ HOFMANN, *Annalen*, 74, 135.

Toutes ces réactions semblent donc indiquer clairement quelle est la marche de la réaction dans l'oxydation de bases en violet.

Comme nous avons à notre disposition un échantillon de diéthylmétamidophénol, produit servant à la préparation industrielle des rhodamines, il nous parut intéressant d'essayer aussi sur ce corps l'action oxydante du chlorure cuivrique en présence de formaldéhyde. Nous pensions obtenir ainsi des colorants dérivés de rosanilines alkylées et hydroxylées dans le noyau. Mais notre espoir ne se réalisa point. Il ne se forma par oxydation que des produits bruns rougeâtres solubles dans l'alcool.

La monopropylnormalaniline¹

$C_6H_5NHCH_2CH_2CH_3$ Point d'ébullition 219-221°

Cette base oxydée par le chlorure cuivrique donna des traces insignifiantes de colorant violet.

La dipropylnormalaniline²

$C_6H_5N(CH_2CH_2CH_3)_2$ Point d'ébullition 238-241°

A l'oxydation cette base ne donne pas de traces de colorant violet.

La monoisopropylaniline

$C_6H_5NH(CH_2CH_2CH_3)$ Point d'ébullition

On obtint ce corps par action de l'iodure d'isopropyle sur l'acétanilide sodée et saponification de l'acéto formé.³ A l'oxydation il ne se forme pas de violet.

¹ CLAUS et ROQUES, *Ber.*, 16, 912. — DÖBNER et MILLER, *Ber.*, 17, 1717. — NÆLTING, *Jahresber.*, 1883, 702.

² LIPPMANN, FLEISSNER, *Monatshefte für Chemie*, 3, 711. — NÆLTING, *Jahresber.*, 1883, 703. — ZANDER, *Annal.*, 214, 168.

³ HEPP, *Ber.*, 10, 328.

La diisopropylaniline¹

$C_6H_5N(CH_2CH_2CH_3)_2$ Point d'ébullition 221°

Soumise à l'oxydation, cette base ne donna pas les traces les plus légères de colorant.

L'éthylisopropylaniline

$C_6H_5N(C_2H_5)(CH_2CH_2CH_3)$ Point d'ébullition 212-214°

On obtint cette base en chauffant pendant quarante-huit heures au bain-marie au réfrigérant à reflux molécules égales de monoéthylaniline d'iodure d'isopropyle et de soude caustique. La réaction terminée, on décanta la base, la sécha à la potasse et fractionna. De 50 grammes de monoéthylaniline mis en œuvre on obtint environ 40 grammes d'éthylisopropylaniline. On détermina le point d'ébullition qui fut trouvé être à 212-214° sans corrections. L'analyse élémentaire de ce corps donna les résultats suivants :

1° DOSAGE D'AZOTE

Hauteur barométrique	740 ^{mm}				
Température	20° centig.				
Volume de l'azote	14 ^{cm³} ,5				
Poids de la substance	(0 ^{gr} ,17				
<table> <tr> <th>Trouvé</th><th>Théorie</th></tr> <tr> <td>9,05 %</td><td>8,58 %</td></tr> </table>	Trouvé	Théorie	9,05 %	8,58 %	
Trouvé	Théorie				
9,05 %	8,58 %				

2° COMBUSTION

	Trouvé	Théorie
C	81,007 %	80,98 %
H	10,007 %	10,42 %

Un demi-gramme de cette base soumis à l'oxydation ne donna pas trace de colorant violet.

Par addition de chlorure de platine la base donne un chloroplatinate huileux.

¹ ZANDER, *Annales*, 214, 170.

La monoisobutylaniline¹

$C_6H_5NHCH_2CH_3$

Point d'ébullition 225-227°

On prépara cette base par action du bromure d'isobutyle sur l'aniline.¹ Molécules égales d'aniline et de bromure d'isobutyle furent chauffées avec la quantité théorique de soude caustique au bain d'huile au réfrigérant à reflux à 140° environ. Après avoir maintenu cette température pendant quarante-huit heures on décanta la base de la solution alcaline.

Pour obtenir l'amine puré au moyen de ce produit on dissout le tout dans un excès d'acide chlorhydrique, refroidit bien cette solution et y ajouta peu à peu la quantité de nitrite de soude calculée pour l'aniline mise en réaction. De cette façon on sépara la base secondaire sous forme de nitrosamine, de l'aniline inaltérée et de la base tertiaire qui aurait pu se former. Cette nitrosamine fut extraite à l'éther et soumise à la réduction au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique. On opéra de la manière suivante :

Un peu plus que la quantité théorique d'étain granulé fut chauffé avec de l'acide chlorhydrique moyennement dilué. Quand le dégagement d'hydrogène fut bien en train, on y ajouta peu à peu et avec précaution la nitrosamine. Il se produisit une assez vive réaction avec dégagement de protoxyde d'azote. On chauffa encore légèrement au bain-marie. Quand la réaction fut terminée, on sursatura par la soude et distilla à la vapeur d'eau. La base ainsi obtenue fut rectifiée et trouvée passer à 225-227°.

A l'oxydation cette base ne donna pas de violet, ou seulement des traces insignifiantes.

Le chlorhydrate de monoisobutylaniline est un sel bien cristallisé et difficilement soluble dans l'eau. On en fit une détermination de chlore qui donna les résultats suivants :

¹ GIANETTI, *Gazzetta chimica*, 12, 268. — NIELTING, *Jahresberichte*, 1883, 703.

Poids de la substance	0 ^{gr} ,3754
Poids du chlorure d'argent.....	0 ^{gr} ,28664

Trouvé	Théorie
18,94 % Cl	19,137 %

Un dosage d'azote de cette base donna les résultats suivants :

Hauteur barométrique	740 ^{mm}
Température.....	18°,5 centig.
Volume de l'azote	25 ^{cm} ³
Poids de la substance	0 ^{gr} ,2958
Trouvé	Théorie
9,471 % Az	9,395 %

La diisobutylaniline¹

$C_6H_5N(C_4H_9)_2$	Point d'ébullition 245-250°
---------------------	-----------------------------

A l'oxydation cette base ne donna que des traces insignifiantes de colorant.

L'éthylisobutylaniline

$C_6H_5N(C_2H_5)(C_4H_9)$	Point d'ébullition 234-237°
---------------------------	-----------------------------

Cette base se forme facilement par action du bromure d'éthyle sur la monoisobutylaniline en présence de soude caustique. On opéra de même que pour l'éthylisopropylaniline au bain-marie au réfrigérant à reflux. La base fractionnée fut trouvée bouillir à 234-237° sans correction. L'analyse donna les résultats suivants :

1° COMBUSTION

	Trouvé	Théorie
C.....	80,92 %	81,35 %
H.....	10,76 %	10,73 %

¹ STUDER, *Annales*, 211, 235.

2° DOSAGE D'AZOTE

Hauteur barométrique	746 ^{mm} ,5
Température	15° centig.
Volume de l'azote	15 ^{cm³} ,8
Poids de la substance	0 ^{gr} ,2307

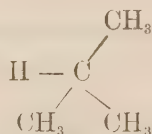
Trouvé	Théorie
7,67 % Az	7,86 %

A l'oxydation cette base ne donna pas de colorant violet.

La monobutyltertiaireaniline

$C_6H_5NH(CH(CH_3)_3)$ Point d'ébullition 213-214°

Ce corps semblait devoir présenter un intérêt particulier à l'oxydation, vu la constitution du groupe alcoolique qu'il contient. En effet, le radical butyltertiaire dérive de l'isobutane qui peut être considéré comme un triméthylméthane de formule



Il était donc fort possible que le radical butyltertiaire puisse à l'oxydation fournir le carbone fondamental du triphénylméthane et par là même provoquer la formation de violet.

Cette base devait, en même temps, servir à la préparation de l'éthylbutyltertiaireaniline et du dérivé méthylé correspondant qui, comme nous le verrons tout à l'heure, n'avaient pu être obtenus autrement.

Malheureusement la plupart des réactions essayées donnèrent un résultat négatif. Ainsi tous les essais de faire réagir le chlorure de pseudobutyle sur l'aniline à chaud,

soit au bain d'huile au réfrigérant à reflux. soit en tube scellé, demeurèrent sans résultat. A la fin de la réaction, la base restante se trouvait toujours être de l'aniline inaltérée, dans laquelle l'acide nitreux ne démontrait que des traces insignifiantes de base secondaire.

Il nous parut possible que le chlorure de butyle se décompose à haute température en donnant du butylène. On munit donc le réfrigérant qui surmontait le ballon dans lequel devait s'effectuer la réaction, d'un tube abducteur plongeant dans de l'eau de brôme. La réaction terminée, on versa le tout dans un excès de soude caustique et distilla à la vapeur d'eau. Mais on n'obtint pas de traces de bromure de butylène. Il fallut donc rejeter l'hypothèse de la décomposition du chlorure de butyle.

Nous essayâmes encore d'appliquer la réaction décrite par M. Hepp¹ pour la préparation de la monométhylaniline pure. Cette réaction consiste à faire réagir le sodium sur l'acétanilide en solution dans le xylol ou le toluol, et à faire réagir sur l'acétanilide sodée ainsi obtenue le chlorure alcoolique. Mais dans notre cas particulier cette réaction ne donna aussi qu'un résultat négatif. Un essai de point de fusion démontra qu'à la fin de la réaction l'acétanilide était restée inaltérée.

En fin de compte nous essayâmes encore une réaction indiquée par Hofmann pour la préparation de la monoisoamylaniline², c'est-à-dire action de l'halogénure alcoolique sur l'aniline à la température ordinaire, et ce fut cette seule réaction qui nous donna un résultat à peu près satisfaisant.

On opéra de la manière suivante : 200 grammes d'aniline et 100 grammes de chlorure de butyle tertiaire furent mé-

¹ *Berl. Berichte*, 10, 328.

² *Annalen*, 74, 153.

langés, puis enfermés dans un flacon bien bouché et abandonnés à la température ordinaire pendant environ trois mois. Au bout d'un mois environ il commença à se former une cristallisation et peu à peu toute la masse se prit. Au bout de trois mois alors, le produit fut dissout dans l'eau, puis additionné d'un excès d'acide chlorhydrique et traité par la quantité de nitrite de soude dissous dans de l'eau, correspondant à la quantité d'aniline mise en réaction. On eut soin de refroidir pendant la réaction. Immédiatement la nitrosamine vint surnager sous forme d'un précipité blanc floconneux. Quand tout le nitrite fut ajouté, on filtra, et les eaux mères furent encore extraites à l'éther pour obtenir les dernières traces de nitrosamine. Le rendement fut d'environ 50 % de la théorie.

Par réduction de cette nitrosamine on obtint la monobutyltertiaireaniline. On opéra de la façon suivante :

Un petit excès d'étain granulé fut dissout dans l'acide chlorhydrique. Quand le tout fut dissout on ajouta encore un excès d'acide chlorhydrique et introduisit peu à peu la nitrosamine finement pulvérisée, tout en chauffant légèrement au bain-marie, pour amorcer la réaction. Bientôt la masse, d'abord brune, se décolora presque entièrement et il se précipita le chlorostannate de la base. On filtra, suspendit le chlorostannate dans de l'eau, décomposa par un excès de soude et distilla à la vapeur d'eau. La base ainsi obtenue fut décantée et rectifiée. Son point d'ébullition est à 213-214° sans corrections.

C'est un liquide incolore ne brunissant que peu à l'air, et doué d'une odeur aromatique. Oxydé, il ne donna pas de trace de violet.

L'analyse élémentaire de cette base donna les résultats suivants :

1° DOSAGE D'AZOTE

Hauteur barométrique	748 ^{mm}
Température	21° centig.
Volume de l'azote.....	21 ^{cm³} ,1
Trouvé	Théorie
9,97 %	9,39 %

2° COMBUSTION

	Trouvé	Théorie
C	80,33 %	80,53 %
H	9,83 %	10,06 %

La monobutyltertiairenitrosamine

$C_6H_5N(C_4H_9)NO$ Point de fusion 59°,5

Ce corps forme des cristaux incolores facilement solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, etc. Il cristallise de l'alcool en beaux cristaux, en tables.

L'analyse donna les résultats suivants :

1° DOSAGE D'AZOTE

Hauteur barométrique	754 ^{mm}
Température	21° centig.
Volume de l'azote.....	12 ^{cm³} ,5
Poids de la substance.....	0 ^{gr} ,0865
Trouvé	Théorie
16,3 % Az	15,73 %

2° COMBUSTION

	Trouvé	Théorie
C	67,67 %	67,41 %
H	8,14 %	7,86 %

Le point de fusion de ce dérivé fut trouvé être à 59°,5. Par réduction au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique on obtient la base libre, comme nous l'avons vu plus haut.

L'éthylbutyltertiaireaniline

$C_6H_5N(CCH_3)_3C_2H_5$ Point d'ébullition ?

On ne put obtenir cette base par action du chlorure de butyle tertiaire sur la monoéthylaniline. On essaya de faire réagir le chlorure à chaud, au bain d'huile, et en tube scellé à 150° . Dans les deux cas, la monoéthylaniline resta absolument inaltérée. De même un essai de faire agir le chlorure de butyle sur la monoéthylaniline à la température ordinaire, ne donna pas de résultat. Il fallut donc admettre que ce chlorure ne réagit pas sur les bases secondaires et chercher un autre moyen de préparation de la base que l'on voulait obtenir. A cet effet on prépara d'abord la monobutyltertiaireaniline, et, par éthylation ultérieure de ce corps, on obtint la base désirée, malheureusement en trop petite quantité, pour en déterminer le point d'ébullition et en faire l'analyse.

On opéra comme pour les autres éthylation, de sorte que nous n'avons pas besoin de décrire le procédé en détail. La réaction à l'acide nitreux démontra que l'on avait une base tertiaire.

A l'oxydation au violet on n'obtint que des traces insignifiantes de colorant.

L'éthylisoamy laniline¹

$C_6H_5N(C_3H_7)(C_3H_{11})$ Point d'ébullition $260-262^\circ$

On obtint cette base par action du chlorure d'amyle sur la monoéthylaniline en tube scellé à 150° . Il se forma une cristallisation dans le tube et la pression y disparut absolument. Le tout fut dissout dans l'eau acidulée, reprécipité par la soude, extrait à l'éther et fractionné. On obtint ainsi

¹ HOPMANN, *Annalen*, 74, 156.

la base bouillant à 260-262°. Soumise à l'oxydation, elle ne donna pas de violet.

L'analyse élémentaire donna les résultats suivants :

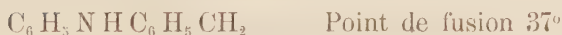
1° DOSAGE D'AZOTE

Hauteur barométrique	744 ^{mm}
Température	25° centig.
Volume de l'azote.....	17 ^{cm} ³ ,6
Poids de la substance.....	0 ^{gr} ,2415
Trouvé	Théorie
7,90 % Az	7,33 %

2° COMBUSTION

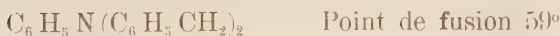
	Trouvé	Théorie
C	81,79 %	81,67 %
H.....	11,004 %	10,99 %

La monobenzylaniline¹



A l'oxydation cette base ne donna pas de violet du tout. Il ne parut pas non plus se former de benzaldéhyde.

La dibenzylaniline²



Il nous parut intéressant d'étudier l'action oxydante du chlorure cuivrique aussi sur cette base, comme on savait que, chauffée avec de l'acide arsénique et de l'acide chlorhydrique, elle donnait des sels d'une base, employés comme colorant sous le nom de viridine.³

¹ FLEISCHER, *Ann.*, 138, 225. — BERNTHSEN, TROMPETTER, *Ber.*, 11, 1760.

² BERNTHSEN, TROMPETTER, *Ber.*, 11, 1761. — WILM, GIRAUD, *Ber.*, 8, 1196.

³ MELDOLA, *Berl. Ber.*, 14, 1385.

On obtint les résultats suivants :

Oxydée seule, la dibenzylaniline donna un peu d'un beau colorant vert très bleu, soluble dans l'alcool. On remarqua en même temps une légère odeur de benzaldéhyde.

Oxydée par contre en présence de formaldéhyde, la dibenzylaniline donna un colorant violet analogue au violet de méthyle.

L'éthylbenzylaniline



Pour cette base, préparée industriellement par les « Farbwerke » à Höchst, nous nous contentâmes de faire les essais d'oxydation en violet. Le produit commercial n'est pas assez pur pour que l'on puisse en retirer une base bouillant à température constante et les essais d'éthylation de la benzylaniline ne donnèrent pas non plus de résultat satisfaisant.

A l'oxydation il se dégage de la benzaldéhyde, mais il ne se forme pas de trace de colorant violet.

Enfin nous voulûmes encore étudier la façon dont se comportent vis-à-vis des oxydants des anilines substituées dans l'amide par des radicaux non saturés.

C'est à cet effet que fut préparée la monoallylaniline. Pour l'obtenir pure, c'est la méthode de Hepp qui nous parut la plus rationnelle.

La monoallylaniline¹



Comme on vient de le dire, cette base fut préparée d'après la réaction de Hepp.²

Une molécule d'acétanilide bien sèche fut dissoute dans

¹ SCHIFF, *Annalen*, supplément, 3, 364.

² *Berl. Berichte*, 10, 328.

du toluol. A cette solution on ajouta la quantité théorique de sodium coupé en tranches minces et chauffa légèrement. La combinaison sodée se précipita en masse blanche spongieuse. On ajouta alors un léger excès d'iodure d'allyle, préparé par action du phosphore et de l'iode sur la glycérine. Bientôt la masse se dissout et l'iodure de sodium formé se précipita. Après avoir chauffé encore quelque temps, on filtra de l'iodure de sodium et distilla le toluol. La combinaison acétylique restante, qui se présentait sous forme d'un liquide brun, fut introduite peu à peu dans de l'acide chlorhydrique étendu et chauffée quelques heures au bain-marie. La saponification terminée, on sursatura par la soude. La base fut alors extraite à l'éther, séchée et rectifiée. Elle passa à 208-209°.

Un essai d'oxydation ne donna pas de violet du tout.

Une analyse de cette base donna les résultats suivants :

1° DOSAGE D'AZOTE

Hauteur barométrique	744 ^{mm}
Température	22° centig.
Volume de l'azote	17 ^{cm³} ,9
Poids de la substance	0 ^{gr} ,1915

Trouvé	Théorie
10,44 % Az	10,54 %

2° COMBUSTION

	Trouvé	Théorie
C.....	80,62 %	81,2 %
H.....	8,61 %	8,27 %

L'allylaniline servit encore à préparer la méthylallylaniline que nous avons déjà mentionnée avec les bases méthylées.

Ayant indiqué la marche des opérations, telle qu'elle fut suivie dans ce travail, nous allons maintenant résumer rapidement le tout pour en tirer les conclusions.

Le mieux, à ce qu'il nous semble, est de donner un tableau complet des bases étudiées avec le résultat obtenu à l'oxydation.

1° Bases méthylées

Base	donne par oxydation
La monométhylaniline.....	du violet (peu)
La diméthylaniline.....	du violet
La méthylpropylnormaniline.....	du violet
La méthylisopropylaniline.....	du violet
La méthylisobutyylaniline.....	du violet
La méthylbutyltertiaireaniline.....	du violet
La méthylisoamylaniline.....	du violet
La méthylbenzylianiline.....	du violet (peu)
La méthylallylaniline.....	color. rouge (?)
La méthyléthylaniline.....	du violet (rouge)

2° Bases non méthylées

Base	donne par oxydation
La monoéthylaniline.....	produit brun sol. alcool.
La diéthylaniline.....	item
La monopropylnormaniline.	item
La dipropylnormalaniline...	item
La monoisopropylaniline...	item
La diisopropylaniline.....	item
L'éthylisopropylaniline... ..	item
La monoisobutylianiline...	item
La diisobutylianiline.....	color. bleue insignif.
L'éthylisobutylianiline.	produit brun sol. alcool.
La monobutyltertiaireaniline	item

Base	donne par oxydation
L'éthylbutyltertiaireaniline .	produit brun sol. alcool
L'éthylisoamylaniline	item
La monobenzylaniline	item
La dibenzylaniline	colorant vert bleu
L'étylbenzylaniline	produit brun sol. dans l'alcool
La monoallylaniline	item

Récapitulons encore rapidement les essais d'oxydation entrepris en présence d'un corps susceptible de fournir le carbone fondamental du triphénylméthane.

Base	en présence de	donne par oxydation
La diéthylaniline	formaldéhyde . . .	du violet
»	alcool méthylique	du violet (peu)
»	acide formique . . .	rien
»	formanilide	rien
La diisopropylaniline .	formaldéhyde . . .	du violet
»	alcool méthylique	du violet (peu)
»	acide formique . . .	rien
La dibenzylaniline . . .	formaldéhyde . . .	colorant violet

Nous avons donc vu que toutes les bases méthylées, à l'exception de la méthylallylaniline donnent du violet. Cette dernière base ne donne qu'un produit rouge soluble dans l'alcool, mais il n'est pas impossible que l'on puisse obtenir du violet en étudiant cette base d'une façon plus approfondie que nous pûmes le faire.

Dans le cas spécial de la méthylbenzylaniline, nous avons vu qu'il ne se formait que la quantité de violet relativement faible que donne la monométhylaniline, tandis que le groupe benzyle était oxydé en benzaldéhyde, laquelle s'échappait à la température de l'étuve.

D'autre part, pas une des bases non méthylées ne donna du violet à l'oxydation. L'éthylbenzylaniline donna aussi un dégagement de benzaldéhyde, mais au lieu de violet il se forma un produit brun soluble dans l'alcool, analogue au produit obtenu avec la monoéthylaniline.

La dibenzylaniline seule donna un colorant à l'oxydation, mais ce colorant est vert-bleu et il ne se forme de violet qu'en présence de formaldéhyde.

Nous avons vu aussi qu'en additionnant ces bases d'un corps susceptible de se transformer en formaldéhyde ou en acide formique, ou de formaldéhyde même, on obtenait du violet.

Ces faits ainsi reconnus, la conclusion s'impose.

Il faut admettre que la présence d'un groupe méthyle est indispensable dans une amine secondaire ou tertiaire pour qu'elle se transforme en violet par oxydation au moyen du chlorure cuivrique. Mais comme ce n'est que le groupe méthyle qui, par oxydation, est susceptible de donner la formaldéhyde, l'hypothèse de MM. Fischer nous semble être devenue absolument indiscutable, et peut se ranger à côté des nombreuses lois sur la formation de matières colorantes, dont la science s'est enrichie dans le courant de ces dernières années.

Les corps nouveaux préparés et analysés par moi sont les suivants :

La méthylbenzylaniline.

L'éthylisopropylaniline.

L'éthylisobutylaniline.

La monobutyltertiaireaniline.

La monobutyltertiairephénylnitrosamine.

L'éthylisoamylaniline (nouveau procédé).

La monoallylaniline (nouveau procédé).

Des dosages d'azote furent exécutés des bases suivantes :

La méthylisopropylaniline.

La méthylisobutylaniline.

La monoisobutylaniline.

On exécuta un dosage de chlore dans le chlorhydrate de monoisobutylaniline.

Enfin furent encore préparés, mais non analysés, les corps nouveaux suivants :

La méthylbutyltertiaireaniline.

L'éthylbutyltertiaireaniline.

La méthylallylaniline.

La monoisopropylaniline.



